



(21) 申请号 202311169847.8

C07C 37/18 (2006.01)

(22) 申请日 2023.09.12

C07C 39/15 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117209363 A

(56) 对比文件

CN 116640047 A, 2023.08.25

CN 1171389 A, 1998.01.28

(43) 申请公布日 2023.12.12

EP 0309226 A2, 1989.03.29

(73) 专利权人 江苏极易新材料有限公司

JP 2015067577 A, 2015.04.13

地址 221700 江苏省徐州市丰县经济开发

US 4851589 A, 1989.07.25

区东城路西、北环路北

专利权人 郭永武

审查员 尹晓娟

(72) 发明人 郭永武 郭骄阳 赵崇鑫

(74) 专利代理机构 南京聚匠知识产权代理有限

公司 32339

专利代理师 卢美玲

(51) Int. Cl.

C07C 37/50 (2006.01)

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

一种4-羟基联苯的合成方法

(57) 摘要

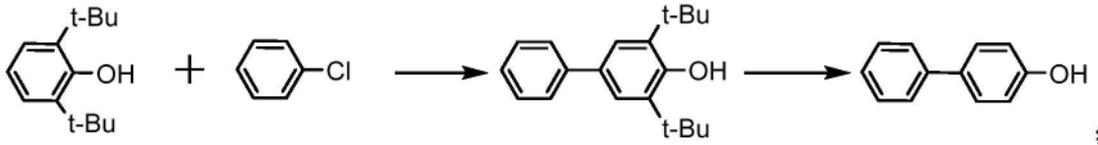
本发明涉及化工合成技术领域,尤其涉及一种4-羟基联苯的合成方法。所述方法包括:1)将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂混合,调节pH至弱酸性后反应制备中间体A;2)将中间体A与催化剂、叔丁基俘获剂混合,反应制备4-羟基联苯。本发明能够高效快捷地实现4-羟基联苯的制备,且制备过程中可控性强,能够抑制、减少副反应的发生,以提高产物的纯度和收得率。

1. 一种4-羟基联苯的合成方法,其特征在于,
所述方法包括:

1) 将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂以(0.8~1.2):(0.9~1.3):(0.3~0.6)的质量比混合,调节pH至弱酸性后反应制备中间体A;

2) 将中间体A与催化剂、叔丁基俘获剂以质量比为(2.8~3.2):(1.3~1.7):(5.8~6.2)均匀混合,反应制备4-羟基联苯;

其中,反应过程具体如下式所示:



步骤1)中所述复合催化剂组分包括33~38wt%三氯化钆、18~22wt%氯化铜和余量的双磷配体络合物;

所述双磷配体络合物为R-(+)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘和/或S-(-)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘;

步骤1)所述反应过程控制反应温度为130~160℃,反应时长为1.8~2.2h;

步骤2)所述催化剂为三氯化铝;

步骤2)所述叔丁基俘获剂为二甲苯。

2. 根据权利要求1所述的一种4-羟基联苯的合成方法,其特征在于,

步骤1)所述调节pH至pH值为5.0~6.5。

3. 根据权利要求1所述的一种4-羟基联苯的合成方法,其特征在于,

步骤2)所述反应于30~60℃条件下进行,持续2.8~3.2h。

一种4-羟基联苯的合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化工合成技术领域,尤其涉及一种4-羟基联苯的合成方法。

背景技术

[0002] 由于联苯类化合物具备特殊的化学和物理性质,联苯化合物在农药、医药、荧光化合物、液晶材料、非线性光合材料和有机合成中间体等领域被广泛的应用。许多聚合物、天然产物、农药、纳米材料、具有生物活性的药物和染料中都含有联苯基结构单元。联苯化合物经过侧链修饰后具有优良的电化学和光学性能,这些改变吸引了不同领域的关注。

[0003] 4-羟基联苯是一种制备植物保护剂和乳化剂的重要前体,还用于制油溶性树脂和乳化剂,用作耐腐蚀漆的组分、印染的载体。

[0004] 专利文献中公开了用碱熔体从联苯-4-磺酸制备4-羟基联苯的方法,其中磺基被羟基基团取代。现有技术是向碱金属熔体中加入所述磺酸的钠盐,该盐是在用硫酸将联苯磺化、用水将磺化混合物稀释、用氢氧化钠溶液部分中和后,随后过滤和干燥获得的。许多专利申请都描述了在偶然的很高温度(至少380℃)和长的反应时间条件下用未加压的碱熔体以较差的收率和产量获得4-羟基联苯。现有技术所用方法在产物的纯度和产率方面都不能令人满意,或者在要采用的高温或过程的艰苦性方面都不能令人满意。

[0005] US4467123描述了通过在280~330℃的温度下和12MPa的高压下,每当量磺酸根用3~25mol碱金属氢氧化物水溶液,碱性压力水解从联苯-4-磺酸制备4-羟基联苯的方法。然而,US4467123的实施例2中4-羟基联苯的制备表明,虽然可以相对于有机副产物以高纯度生产产物,产生的4-羟基联苯是具有65~70wt%的很高水含量的触变性湿产物,它是不可操作的。

发明内容

[0006] 为解决现有的4-羟基联苯合成法需要采用高温和/或高压等条件,导致制备难度高、成本大,且所制得的产品在纯度和产率方面均表现不佳的问题,本发明提供了一种4-羟基联苯的合成方法。

[0007] 本发明的目的在于:

[0008] 一、提高4-羟基联苯收率;

[0009] 二、减少4-羟基联苯合成副反应的进行;

[0010] 三、可控制4-羟基联苯中间产物反应速率。

[0011] 为实现上述目的,本发明采用以下技术方案。

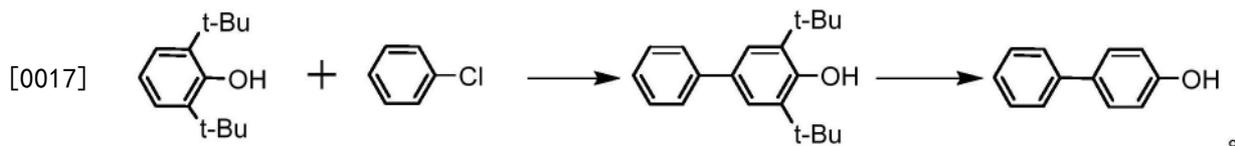
[0012] 一种4-羟基联苯的合成方法,

[0013] 所述方法包括:

[0014] 1) 将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂混合,调节pH至弱酸性后反应制备中间体A;

[0015] 2) 将中间体A与催化剂、叔丁基俘获剂混合,反应制备4-羟基联苯;

[0016] 其中,反应过程具体如下式所示:



[0018] 式中:t-Bu即叔丁基(tert-butyl group)。

[0019] 作为优选,

[0020] 步骤1)所述2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂以(0.8~1.2):(0.9~1.3):(0.3~0.6)的质量比混合。

[0021] 作为优选,

[0022] 步骤1)中所述复合催化剂组分包括33~38wt%三氯化钪、18~22wt%氯化铜和余量的双磷配体络合物。

[0023] 作为优选,

[0024] 所述双磷配体络合物为R-(+)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘和/或S-(-)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘。

[0025] 作为优选,

[0026] 步骤1)所述调节pH至pH值为5.0~6.5。

[0027] 作为优选,

[0028] 步骤1)所述反应过程控制反应温度为130~160℃,反应时长为1.8~2.2h。

[0029] 作为优选,

[0030] 步骤2)所述催化剂为三氯化铝;

[0031] 步骤2)所述叔丁基俘获剂为二甲苯。

[0032] 作为优选,

[0033] 步骤2)所述中间体A与催化剂、叔丁基俘获剂以质量比为(2.8~3.2):(1.3~1.7):(5.8~6.2)均匀混合。

[0034] 作为优选,

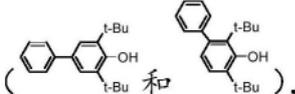
[0035] 步骤2)所述反应于30~60℃条件下进行,持续2.8~3.2h。

[0036] 对于本发明技术方案而言,核心之处在于以2,6-二叔丁基苯酚与氯苯为原料,在常压条件下加入催化剂合成4-羟基联苯,本发明技术方案路线原料易得,步骤少,有利于总收率的提高,降低成本,可进行工业化生产。芳烃在催化剂作用下发生电子转移,生成芳基自由基,参与到偶联和加成反应中,通过筛选特定的催化剂,采用滴加二甲苯做叔丁基俘获剂,减少反应液中游离的叔丁基,促使反应完全,无难以去除的异构体或副产物生成,使得产品易于提纯,再通过滴加二甲苯使脱除的叔丁基全部生成异丁烯,以便于回收使用。

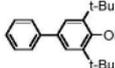
[0037] 本发明步骤1)采用BINAP类膦配体、三氯化钪和氯化铜组成的复合催化剂,通过控制所用原料的量及各原料的添加顺序,使得整个反应温和,避免了高温反应,降低了副产物的生成,本发明复合催化剂可以提高4-羟基联苯的纯度和收率,催化剂易得,为制备高纯度、高收率的4-羟基联苯提供基础保证。该复合催化剂比例的控制是反应稳定进行的保障,经过发明人长期的创造性研究,采用该比例的催化剂,催化效果好,可减少副反应的进行,促使芳烃自由基的偶联反应快速、稳定进行。BINAP类膦配体作为手性诱导配体,特别在钪催化的不对称偶联反应中具有良好的催化效果。C-轴对称联苯类双膦配体与联萘配体结构

类似,在不对称催化诱导反应中具有优异的性能,但是相较于联萘催化剂,膦配体更易于修饰,更易引入不同电子效应或不同位阻的基团,以获得对不同催化底物良好的催化性能,特别在钌络合物在2,6-二叔丁基苯酚与氯苯的催化偶联反应中BINAP类膦配体为钌络合物提供优良的反应活性和立体选择性。BINAP类膦配体结构能够提高C1-轴对称的联苯骨架的稳定性、立体选择性和催化活性,而且能够适应更多不同种类的前手性底物催化,C-轴对称配体中手性骨架的二面角的大小对不对称催化反应的立体选择性有重大的影响。BINAP类膦配体这类手性双膦配体具有小二面角,使其提高了对映选择性和立体选择性。

[0038] 与传统的路线相比,本发明的两步合成法相较在280~330°C、120巴的条件下从联苯-4-磺酸制备4-羟基联苯的方法,反应条件优化,操作简单,同时有利于总收率的提高,是一条适用于工业化生产的可行路线,加成反应时,生成的碳正离子形成两种种极限结构的

共振杂化体 , 金属钌作为致活基团进入同环β位苯环,即发生同环取

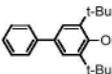
代,将  重新排布,由于受到空间位阻的作用新引入的氯苯取代基进入同环α位提高

 结构在反应稳定存在并进行。

[0039] 本发明在弱酸性条件下进行,在此条件下,未反应完全的2,6-二叔丁基苯酚会出现沉淀,可以观察反应进行情况,从而控制中间体A品质,如果溶液酸性过强,强酸性介质会使氯苯转变成不能进行偶联反应的其他化合物,使得偶联反应减弱或中止。

[0040] 金属钌催化的偶联反应,一直是合成ary-ary键最有效的方法之一。在金属催化的反应中,芳基与氯代芳烃的交叉偶联反应被称为芳基偶联反应。本发明中偶联反应的催化循环过程通常先是钌与卤代芳烃发生氧化-加成反应生成钌络合物,然后双膦配体与钌络合物发生金属转移反应生成新的钌络合物,最后进行还原-消除而生成中间体A和钌。

[0041] 发明人发现,在卤代芳烃的偶联反应中,决速步在于氧化加成,而在氯代芳烃的偶联反应中,芳基阴离子向金属中心迁移过程是决速步。卤代芳烃与氧化加成后,取代了键极性相对弱的Ru-X键,这种含强极性键Ru-O的中间体A具有较强的亲电性,有利于阴离子向Ar'-Ru-OH的金属中心迁移。由这两方面协同作用形成的钌络合物Ar-Ru-Ar',经还原消除生成芳基偶联产物。

[0042] 而在步骤2)的过程中,在无水氯化铝催化剂的作用下芳烃上的叔丁基α碳呈现相对正电荷,同时二甲苯在氯化铝的催化下由于甲烷的给电子效应,苯环上的电子云密度升高,更容易进行烷基化反应形成歧化甲基苯,导致使用两个以上碳原子进行烷基化时,通常得到带支链的烷基苯,歧化的烷基苯支链与呈现相对正电荷的叔丁基α碳在无水氯化铝络合进而解离得到歧化烷基苯正离子,因为苯环发生共振,使得歧化烷基苯与另一个α-C+叔丁基和羟基发生亲电取代后生成二叔丁基羟基甲苯。当二叔丁基羟基甲苯生成时,它能够与自动氧化中的链增长自由基反应,消灭自由基,从而使  上叔丁基断开,参与歧化

甲基苯的络合,最终络合物由于空间效应与氯化铝形成絮状沉淀和4-羟基联苯。

[0043] 本发明的有益效果是:

[0044] 本发明能够高效快捷地实现4-羟基联苯的制备,且制备过程中可控性强,能够抑制、减少副反应的发生,以提高产物的纯度和收得率。

具体实施方式

[0045] 以下结合具体实施例对本发明作出进一步清楚详细的描述说明。本领域普通技术人员在基于这些说明的情况下将能够实现本发明。此外,下述说明中涉及到的本发明的实施例通常仅是本发明一部分的实施例,而不是全部的实施例。因此,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都应当属于本发明保护的范围。

[0046] 如无特殊说明,本发明实施例所用原料均为市售或本领域技术人员可获得的原料;如无特殊说明,本发明实施例所用方法均为本领域技术人员所掌握的方法。

[0047] 实施例1

[0048] 一种4-羟基联苯的合成方法,

[0049] 所述方法包括:

[0050] 1) 将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂以0.8:0.9:0.3的质量比混合,使用盐酸略微酸化,调节pH为5,在温度为130℃条件下制备中间体A,反应时间为1.8h,其中复合催化剂组成成分为三氯化钨33wt%、氯化铜18wt%,余量为R-(+)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘,即(R)-BINAP;

[0051] 2) 将中间体A与无水三氯化铝、二甲苯以质量比为2.8:1.3:5.8均匀混合,制备4-羟基联苯;

[0052] 3) 将步骤2)所制备产物在140℃、1.3KPa条件下进行减压蒸馏0.8h,蒸馏产物使用乙醇进行重结晶,制得高纯度的4-羟基联苯。

[0053] 使用高效液相色谱法分析所得晶体组成,表明2,6-二叔丁基苯酚转化率94.6%,4-羟基联苯收率86.9%,计算4-羟基联苯的选择性为91.9%。

[0054] 其中,2,6-二叔丁基苯酚转化率通过下式进行计算:

[0055] $2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率} = 100\% - (\text{回收物中}2,6\text{-二叔丁基苯酚剩余量} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚用量}) \times 100\%$

[0056] 4-羟基联苯的收率通过下式进行计算:

[0057] $4\text{-羟基联苯收率} = (4\text{-羟基联苯实际收得摩尔量} / \text{以}2,6\text{-二叔丁基苯酚计算转化可得的}4\text{-羟基联苯最大摩尔量}) \times 100\%$;

[0058] 4-羟基联苯选择性通过下式进行计算:

[0059] $4\text{-羟基联苯选择性} = (4\text{-羟基联苯收率} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率}) \times 100\%$ 。

[0060] 实施例2

[0061] 一种4-羟基联苯的合成方法,

[0062] 所述方法包括:

[0063] 1) 将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂以1:1.1:0.4的质量比混合,使用盐酸略微酸化,调节pH为6,在温度为150℃条件下制备中间体A,反应时间为2h,其中复合催化剂组成成分为三氯化钨35wt%、氯化铜20wt%,余量为R-(+)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘;

[0064] 2) 将中间体A与无水三氯化铝、二甲苯以质量比为3:1.5:6均匀混合,制备4-羟基联苯;

[0065] 3) 将步骤2)所制备产物在150℃、1.35KPa条件下进行减压蒸馏1h,蒸馏产物使用乙醇进行重结晶,制得高纯度的4-羟基联苯。

[0066] 使用高效液相色谱法分析所得晶体组成,表明2,6-二叔丁基苯酚转化率95.4%,4-羟基联苯收率89.2%,计算4-羟基联苯的选择性为93.5%。

[0067] 其中,2,6-二叔丁基苯酚转化率通过下式进行计算:

[0068] $2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率} = 100\% - (\text{回收物中}2,6\text{-二叔丁基苯酚剩余量} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚用量}) \times 100\%$

[0069] 4-羟基联苯的收率通过下式进行计算:

[0070] $4\text{-羟基联苯收率} = (4\text{-羟基联苯实际收得摩尔量} / \text{以}2,6\text{-二叔丁基苯酚计算转化可得的}4\text{-羟基联苯最大摩尔量}) \times 100\%$;

[0071] 4-羟基联苯选择性通过下式进行计算:

[0072] $4\text{-羟基联苯选择性} = (4\text{-羟基联苯收率} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率}) \times 100\%$ 。

[0073] 实施例3

[0074] 一种4-羟基联苯的合成方法,

[0075] 所述方法包括:

[0076] 1) 将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂以1.2:1.3:0.6的质量比混合,使用盐酸略微酸化,调节pH为6.5,在温度为160℃条件下制备中间体A,反应时间为2.2h,其中复合催化剂组成成分为三氯化钨38wt%、氯化铜22wt%,余量为R-(+)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘;

[0077] 2) 将中间体A与无水三氯化铝、二甲苯以质量比为3.2:1.7:6.2均匀混合,制备4-羟基联苯;

[0078] 3) 将步骤2)所制备产物在160℃、1.5KPa条件下进行减压蒸馏1.2h,蒸馏产物使用乙醇进行重结晶,制得高纯度的4-羟基联苯。

[0079] 使用高效液相色谱法分析所得晶体组成,表明2,6-二叔丁基苯酚转化率93.6%,4-羟基联苯收率87.2%,计算4-羟基联苯的选择性为93.2%。

[0080] 其中,2,6-二叔丁基苯酚转化率通过下式进行计算:

[0081] $2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率} = 100\% - (\text{回收物中}2,6\text{-二叔丁基苯酚剩余量} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚用量}) \times 100\%$

[0082] 4-羟基联苯的收率通过下式进行计算:

[0083] $4\text{-羟基联苯收率} = (4\text{-羟基联苯实际收得摩尔量} / \text{以}2,6\text{-二叔丁基苯酚计算转化可得的}4\text{-羟基联苯最大摩尔量}) \times 100\%$;

[0084] 4-羟基联苯选择性通过下式进行计算:

[0085] $4\text{-羟基联苯选择性} = (4\text{-羟基联苯收率} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率}) \times 100\%$ 。

[0086] 实施例4

[0087] 一种4-羟基联苯的合成方法,

[0088] 所述方法包括:

[0089] 1) 将2,6-二叔丁基苯酚、氯苯与复合催化剂以1:1.1:0.4的质量比混合,使用盐酸

略微酸化,调节pH为6,在温度为150℃条件下制备中间体A,反应时间为2h,其中复合催化剂组成成分为三氯化钨35wt%、氯化铜20wt%,余量为S-(-)-2,2'-双(二苯基膦)-1,1'-联萘,即(S)-BINAP;

[0090] 2) 将中间体A与无水三氯化铝、二甲苯以质量比为3:1.5:6均匀混合,制备4-羟基联苯;

[0091] 3) 将步骤2)所制备产物在150℃、1.35KPa条件下进行减压蒸馏1h,蒸馏产物使用乙醇进行重结晶,制得高纯度的4-羟基联苯。

[0092] 使用高效液相色谱法分析所得晶体组成,表明2,6-二叔丁基苯酚转化率94.7%,4-羟基联苯收率88.6%,计算4-羟基联苯的选择性为91.9%。

[0093] 其中,2,6-二叔丁基苯酚转化率通过下式进行计算:

[0094] $2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率} = 100\% - (\text{回收物中}2,6\text{-二叔丁基苯酚剩余量} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚用量}) \times 100\%$

[0095] 4-羟基联苯的收率通过下式进行计算:

[0096] $4\text{-羟基联苯收率} = (4\text{-羟基联苯实际收得摩尔量} / \text{以}2,6\text{-二叔丁基苯酚计算转化}\text{可得的}4\text{-羟基联苯最大摩尔量}) \times 100\%$;

[0097] 4-羟基联苯选择性通过下式进行计算:

[0098] $4\text{-羟基联苯选择性} = (4\text{-羟基联苯收率} / 2,6\text{-二叔丁基苯酚转化率}) \times 100\%$ 。

[0099] 对比例1

[0100] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0101] 中间体A的制备在温度为180℃条件下进行,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率100%,4-羟基联苯收率33.2%,4-羟基联苯选择性33.2%。从上述数据与实施例2对比来看,虽然2,6-二叔丁基苯酚完全被转化,但是4-羟基联苯的收率反而很差,发明人在实验中观察到中间体A的制备过程中碳化现象,使得2,6-二叔丁基苯酚被完全消耗,但是中间体A的产率并没有增加,导致4-羟基联苯产率下降。

[0102] 对比例2

[0103] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0104] 中间体A的制备在温度为80℃条件下进行,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率36.4%,4-羟基联苯收率33.2%,4-羟基联苯选择性91.2%。从上述数据与实施例2对比来看,2,6-二叔丁基苯酚转化率受到环境温度影响有明显下降,发明人在实验中观察到中间体A的制备过程中温度较低时混合溶液粘度大,BINAP类膦配体活性降低,不利于反应进行,中间体A不能够顺利生成,导致4-羟基联苯产率下降。

[0105] 对比例3

[0106] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0107] 仅不对本发明中特有的复合催化剂进行使用,制备4-羟基联苯,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率22.4%,4-羟基联苯收率14.2%,4-羟基联苯选择性63.4%。从上述数据与实施例2对比来看,本发明中特有的复合催化剂,催化效果好,可减少副反应的进行,促使芳烃自由基的偶联反应快速、稳定进行,

芳烃在催化剂作用下发生电子转移,生成芳基自由基,参与到偶联和加成反应中,促使反应完全。

[0108] 对比例4

[0109] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0110] 仅不对本发明特有复合催化剂中BINAP类膦配体的使用,进行制备4-羟基联苯,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率52.3%,4-羟基联苯收率44.8%,4-羟基联苯选择性85.7%。从上述数据与实施例2对比来看,本发明中BINAP类膦配体在钌催化的不对称偶联反应中具有良好的催化效果,在钌络合物在2,6-二叔丁基苯酚与氯苯的催化偶联反应中BINAP类膦配体为钌络合物提供优良的反应活性和立体选择性。

[0111] 对比例5

[0112] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0113] 使用氢氧化钠调节pH为11条件下制备中间体A,进行制备4-羟基联苯,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率6.4%,4-羟基联苯收率5.9%,4-羟基联苯选择性92.2%。从上述数据与实施例2对比来看,本发明在弱酸性条件下进行,在此条件下,未反应完全的2,6-二叔丁基苯酚会出现沉淀,可以观察反应进行情况,从而控制中间体A品质,如果溶液酸性过强,强酸性介质会使氯苯转变成不能进行偶联反应的其他化合物,使得偶联反应减弱或中止。

[0114] 对比例6

[0115] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0116] 仅不对本发明特有复合催化剂中BINAP类膦配体的使用,使用大赛璐药物手性技术(上海)有限公司的(R)-N,N',N,N'-四甲基联萘胺替代,进行制备4-羟基联苯,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率78.3%,4-羟基联苯收率84.7%,4-羟基联苯选择性92.4%。从上述数据与实施例2对比来看,联萘配体结构类似,在不对称催化诱导反应中具有优异的性能,但是相较于联萘催化剂,膦配体更易于修饰,更易引入不同电子效应或不同位阻的基团,以获得对不同催化底物良好的催化性能,特别在钌络合物在2,6-二叔丁基苯酚与氯苯的催化偶联反应中BINAP类膦配体为钌络合物,BINAP类膦配体结构能够提高C1-轴对称的联苯骨架的稳定性、立体选择性和催化活性,而且能够适应更多不同种类的前手性底物催化,BINAP类膦配体这类手性双膦配体具有小二面角,使其提高了对映选择性和立体选择性。

[0117] 对比例7

[0118] 一种4-羟基联苯的合成方法,其具体制备方法同实施例2,所不同之处仅在于:

[0119] 仅不对原料中氯仿的使用,使用上海阿拉丁生化科技股份有限公司的溴苯替代,进行制备4-羟基联苯,对所制得的样品进行与实施例2相同的仪器测量,结果表明2,6-二叔丁基苯酚转化率67.3%,4-羟基联苯收率88.9%,4-羟基联苯选择性83.2%。从上述数据与实施例2对比来看,本发明中卤代芳烃的偶联反应,决速步在于氧化加成,卤代芳烃与氧化加成后,取代了键极性相对弱的Ru-X键,这种含强极性键Ru-O的中间体A具有较强的亲电性,有利于阴离子向Ar'-Ru-OH的金属中心迁移,由这两方面协同作用形成的钌络合物Ar-Ru-Ar',经还原消除生成芳基偶联产物,其中溴代苯、碘代苯使苯环活化邻位基团,中和苯

环直接相连的原子外层的未成对电子,可与苯环大 π 键发生 δ - π 超共轭,会催化 α -酯基自由基产生其他副反应。